

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-049476

(43)Date of publication of application : 22.02.1994

(51)Int.Cl.

C10M163/00
// C10M163/00
C10M129/10
C10M129/16
C10M133/56
C10M129/93
C10M159/16
C10M159/20
C10M133/12)
C10H 10:02
C10H 10:04
C10H 40:25

(21)Application number : 05-146593

(71)Applicant : LUBRIZOL CORP:THE

(22)Date of filing : 17.06.1993

(72)Inventor : RIPPLE DAVID E

(30)Priority

Priority number : 92 900214 Priority date : 17.06.1992 Priority country : US

(54) LOW ASH LUBRICANT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a lubricant compn. providing lower amount of sulfate ash while satisfying a standard of high performance by composing a lubricating viscosity oil, a carboxylic acid dispersant component, a nonionic surfactant, etc., and a specific hydrocarbyl subst. phenol.
CONSTITUTION: A low ash lubricant oil contains (A) major amount of a lubricating viscosity oil, (B) 0.5-5 wt.% (pref. 1-4 wt.%) a carboxylic acid dispersant component (a reaction product of a hydrocarbyl acid subst. succinic acid product and a polyamine), (C) (1) a nonionic surfactant, (2) pref. 0.04-2% a mixture of a hydrocarbyl subst. carboxylic acid, and its derivatives in the ratio 90:10-10:90 and (D) 0.1-10% (pref. 1-4%) of a hydrocarbyl subst. phenol prepared without using a reaction product contg. active sulfur or chlorine, and furthermore contains an acid functional or a phenol functional material (reacted with a basic metals so that the whole sulfate ash content of the composition is adjusted to 0.25-1%).

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-49476

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51)Int.Cl.³

識別記号

庁内監理番号

FI

技術表示箇所

C10M 163/00

9159-4H

// (C10M 163/00

128:10

128:16

133:56

審査請求 未請求 請求項の数15(全13頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-146593

(71)出願人 591131338

(22)出願日 平成5年(1993)6月17日

ザ ルブリゾル コーポレイション
THE LUBRIZOL CORPORATION

(31)優先権主張番号 07/900,214

アメリカ合衆国 オハイオ 44092, ウィ
クリフ レークランド ブールバード
29400

(32)優先日 1992年6月17日

(72)発明者 デイビッド ユージン リップル
アメリカ合衆国 オハイオ 44094, カー
トランド, マーケル ロード 7557

(33)優先権主張国 米国(US)

(74)代理人 弁理士 山本 秀策

(54)【発明の名称】 低灰分潤滑剤組成物

(57)【要約】

【目的】 高性能基準を満たしつつ、低い硫酸塩灰分を与える潤滑油組成物および該組成物用の濃縮物を提供すること。

【構成】 (A) 主要量の潤滑粘性のあるオイル;

(B) 0.5〜5重量%のカルボン酸分散剤成分;

(C) 錆を防止する量の、(C-1)非イオン性界面活性剤および(C-2)ヒドロカルビル置換カルボン酸またはそれらの誘導体を含有する混合物;および

(D) 0.1〜10重量%の少なくとも1種のヒドロカルビル置換フェノール、を含有する組成物。

ここで、該(D)ヒドロカルビル置換フェノールは、活性イオウ含有反応物または活性塩含有反応物を使用することなく調製され、そして、該組成物は、酸官能性またはフェノール官能性を有する少なくとも1種の物質を含有し、該物質は、該組成物の全硫酸塩灰分含量が0.25重量%から1重量%より少ない量になるように、塩基性金属塩と反応している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 主要量の潤滑粘性のあるオイル；

(B) 0.5重量%～5重量%のカルボン酸分散剤成分；

(C) 錆を防止する量の、(C-1)非イオン界面活性剤および(C-2)ヒドロカルビル置換カルボン酸またはそれらの誘導体を含有する混合物；および

(D) 0.1重量%～10重量%の少なくとも1種のヒドロカルビル置換フェノール、

を含有する組成物；ここで、該(D)ヒドロカルビル置換フェノールは、活性イオウ含有反応物または活性塩素含有反応物を使用することなく調製され、

そして、該組成物は、酸官能性またはフェノール官能性を有する少なくとも1種の物質を含有し、該物質は、該組成物の全硫酸塩灰分含量が0.25重量%から1重量%より少ない量になるように、塩基性金属種と反応している。

【請求項2】 前記分散剤成分(B)が、ヒドロカルビル置換コハク酸生成化合物と、少なくとも1種のポリアミンとの反応生成物であり、そして該(B)の量が1重量%～4重量%である、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 前記(C)の量が0.04重量%～2重量%であり、そして前記成分(C-1)および(C-2)が、90:10～10:90の相対量で存在する、請求項1に記載の組成物。

【請求項4】 前記成分(C-1)が、ポリエーテルで置換されたアルコノールである、請求項1に記載の組成物。

【請求項5】 前記成分(C-2)が、アルキル置換コハク酸またはそれらの部分エステルである、請求項1に記載の組成物。

【請求項6】 前記成分(D)が、(D-1)少なくとも部分的に塩基性金属化合物で中和された、ヒドロカルビル置換フェノールとアルデヒドとの反応生成物、および(D-2)4位がアルキル基で置換された2,6-ジ-tert-ブチルフェノールの混合物、を含有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項7】 前記成分(D)の量が1重量%～4重量%であり、そして前記成分(D-1)および(D-2)が、95:5～5:95の相対量で存在する、請求項6に記載の組成物。

【請求項8】 さらに、(E)有機酸の少なくとも1種のオーバーベース化アルカリ金属またはアルカリ土類金属塩を含有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項9】 前記少なくとも1種の量が、(E-1)100パーセントから150パーセントまで中和された、石油スルホン酸の中性カルシウム塩またはオーバーベース化カルシウム塩0.2重量%～0.8重量%、および(E-2)1000パーセントから2000パーセントまで中和された、石油スルホン酸のオーバーベース化マグネシウム塩0.07重量%～0.5重量%、を含有する、請求項8に記載の組成物。

【請求項10】 前記(E-1)の量が0.3重量%～0.7重量%であり、そして前記(E-2)の量が0.1重量%～0.4重量%である、請求項9に記載の組成物。

【請求項11】 さらに、(F)0.7重量%～1.3重量%のアルキルホスホロジチオ酸の亜鉛塩を含有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項12】 さらに、(G)0.08重量%～0.7重量%のヒドロカルビル置換ジフェニルアミンを含有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項13】 さらに、(H)0.001重量%～0.1重量%の消泡剤を含有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項14】 前記酸官能性またはフェノール官能性を有する物質と反応する塩基性金属種の量が、全硫酸塩灰分が0.7パーセントより少なくなるように選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項15】 (A)濃縮物を形成する量の有機希釈剤または溶媒；

(B) 0.5重量部～5重量部のカルボン酸分散剤成分；

(C) 0.04重量部～2重量部の、(C-1)非イオン性界面活性剤および(C-2)ヒドロカルビル置換カルボン酸またはそれらの誘導体を含有する混合物；および

(D) 0.1重量部～10重量部の少なくとも1種のヒドロカルビル置換フェノール、

を含有する濃縮物であって、

該(D)ヒドロカルビル置換フェノールが、活性イオウ含有反応物または活性塩素含有反応物を使用することなく調製される、濃縮物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高性能基準を満たしつつ、低い硫酸塩灰分を与える潤滑油組成物および該組成物の濃縮物に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車のガソリンエンジンおよびディーゼルエンジンおよびそこで使用される潤滑油の性能特性を改良する必要性が絶えず存在している。例えば、最近のディーゼルエンジンは、時には、汚染源として大気中に放出される微粒子の量を最小にするために、微粒子トラップを備えている。このような微粒子は、不完全燃焼によるすすを含有し得るが、また、種々のタイプの灰分を含有し、その多くは、燃料中または特に潤滑剤中の金属含有添加剤に由来の不揮発性金属化合物である。あるタイプの金属含有灰分は、容易にトラップから除去されず、それゆえ、このようなトラップの再生および再使用が困難になり不可能になるので、微粒子トラップ中の過度の灰分の蓄積は問題である。

【0003】金属化合物を潤滑剤中で使用することが生じるこのような欠点にもかかわらず、金属含有添加剤を含めた添加剤は、何年にもわたって使用され、将来も何年も使用され続けられると思われる。これは、金属含有添加剤が、自動車オイルおよび他の潤滑剤中で不可欠な機能を果たすからである。ある種の金属塩は、自動車オイルに入る酸性的燃焼生成物を中和するのに役立つ清

浄剤である。他には、分散剤または耐摩耗剤がある。単に、自動車オイルの金属含有添加剤の量を減らすか、または自動車オイルから金属含有添加剤を取り除けば、このオイルは、工業上で指定されている多くの性能試験に合格しなくなるおそれがある。

【0004】種々の潤滑剤用途に適合するように、工業上の性能基準が存在する。最も重要な事項には、ディーゼルエンジンに関するもの、およびガソリンエンジンに関するものがある。有用な潤滑油は、両方のタイプのエンジン試験に合格できる。それゆえ、ディーゼルエンジンの性能試験には合格するがガソリンエンジンの試験には不合格の低灰分潤滑剤は、限られた用途しかなく、普遍的なエンジン潤滑剤としては、商業用に適さなくなる。

【0005】特定の課題点を解決するための種々の潤滑剤処方に関し、多くの研究が報告されている。例えば、1990年7月3日のリップル(Ripple)らによる米国特許第4,938,881号は、潤滑油、置換コハク酸アルシ化剤とアミドとの反応生成物、スルホン酸またはカルボン酸の塩基性アルカリ金属塩、ジヒドロカルビルジチオリン酸の金属塩、および必要に応じて、酸性有機化合物の中性または塩基性アルカリ金属塩を含む潤滑油組成物および濃縮物を開示している。

【0006】1974年12月10日のクロッカー(Crocker)の米国特許第3,853,774号は、油溶性の塩基性マグネシウム塩を開示している。これらは、アルケニルスクシニミド、炭酸塩化した硫酸カルシウムポリプロピレンフェネート、およびジチオリン酸亜鉛を含む潤滑剤処方として、使用される。

【0007】1968年5月21日のホルスト(Holts)らの米国特許第3,384,567号は、ハイパーベース化スルホン酸カルシウム潤滑油組成物を開示し、この組成物はまた、分散剤、例えば、式 $C_nH_m - Ar - (CH_2CH_2)_nOH$ (Ariはベンゼン環であり、ここで、nは、平均して、2〜9の整数である)の酸基含有ニルフェノールを含む。

【0008】1953年8月4日のマセウス(Matthews)らの米国特許第2,647,873号は、添加剤として適当なクラスの化合物を含む潤滑油組成物を開示している。ここで示されている例には、パラオクチルフェノール、水酸化カルシウムおよびホルムアルデヒドの生成物がある。

【0009】現在では、灰分形成添加剤が著しく少ない潤滑油組成物であって、ガソリンエンジンおよびディーゼルエンジン両方に要求される性能必要条件を満たす潤滑油組成物が見いだされている。

【0010】

【発明の要旨】本発明は、

- (A) 主要量の潤滑粘性のあるオイル；
- (B) 0.5重量%〜5重量%のカルボン酸分散剤成分；
- (C) 錆を防止する量の、(C-1)非イオン界面活性剤および(C-2)ヒドロカルビル置換カルボン酸またはそれら

の誘導体を含有する混合物；および

(D) 0.1重量%〜10重量%の少なくとも1種のヒドロカルビル置換フェノール、を含有する組成物；ここで、該(D)ヒドロカルビル置換フェノールは、活性イオウ含有反応物または活性塩基含有反応物を使用することなく調製され、そして、該組成物は、酸官能性またはフェノール官能性を有する少なくとも1種の物質を含有し、該物質は、該組成物の全硫酸塩灰分含量が0.25重量%から1重量%より少ない量になるように、塩基性金属種と反応している。

【0011】本発明はさらに、

- (A) 濃縮物を形成する量の有機希釈剤または溶媒；
- (B) 0.5重量部〜5重量部のカルボン酸分散剤成分；
- (C) 0.04重量部〜2重量部の、(C-1)非イオン性界面活性剤および(C-2)ヒドロカルビル置換カルボン酸またはそれらの誘導体を含有する混合物；および
- (D) 0.1重量部〜10重量部の少なくとも1種のヒドロカルビル置換フェノール、を含有する濃縮物を提供し、但し、該(D)ヒドロカルビル置換フェノールは、活性イオウ含有反応物または活性塩基含有反応物を使用することなく調製される。

【0012】

【発明の構成】本発明は、1実施態様では以下で示す成分を含有する潤滑油組成物である。

【0013】本発明の成分(A)は、天然または合成の潤滑油およびそれらの混合物を含めた潤滑粘性のあるオイルである。天然油には、動物油、植物油、パラフィンタイプ、ナフテンタイプまたは混合タイプの鉱物性潤滑油、溶媒処理されたまたは酸処理された鉱油、および石灰炭または頁岩から誘導したオイルが挙げられる。合成潤滑油には、炭化水素油、ハロ置換炭化水素油、アルキレンオキシド重合体（これには、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの重合により製造されるものが含まれる）、ジアルコキシ酸のエステル、およびポリオールを含めた種々のアルコール、リン含有酸のエステル、重合したテトラヒドロフラン、およびシリコンペーパースオイル（これには、シロキサンオイルおよびシリケートオイルが含まれる）が挙げられる。未精製油、精製油および再精製油が含まれる。潤滑粘性のあるオイルの特定の例は、米国特許第4,326,972号に記載されている。

【0014】本発明の潤滑油(A)は、通常、組成物の主要量を構成する。それゆえ、この潤滑油は、通常、組成物の少なくとも50重量%、好ましくは、約83重量%〜約98重量%、さらに好ましくは、約90重量%〜約94重量%、最も好ましくは、約92重量%〜約93重量%である。しかしながら、別の実施態様では、本発明は、オイルが0.5重量%〜約20重量%、好ましくは、約1重量%〜約10重量%である添加剤濃縮物を提供し得る。この濃縮物の実施態様は、以下でさらに詳細に記述する。

【0015】本発明の成分(B)は、カルボン酸分散剤成分

5

分である。このような分散剤は、通常、ヒドロカルビル置換無水コハク酸と少なくとも1種のポリアミンとの反応生成物を含有する。この反応生成物は、無水物そのものから調製される必要はなく、いずれかの適当な同等のアシル化剤の反応によっても調製され得ることが理解できる。このようなヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤には、コハク酸、そのハロゲン化、エステルおよび無水物、好ましくは、コハク酸、そのエステルまたは無水物、さらに好ましくは、無水物が挙げられる。このヒドロカルビル置換基は、一般に、平均して、少なくとも約8個の炭素原子から、または約30個の炭素原子から、または約35個の炭素原子から、約350個の炭素原子まで、または約200個の炭素原子まで、または約100個の炭素原子までを含有する。1実施態様では、このヒドロカルビル置換基は、少なくとも約500のMn（数平均分子量）により特徴づけられるポリアルケンから誘導される。一般に、このポリアルケンは、約500から、または約700から、または約800から、または約900から、約5000まで、または約2500まで、または約2000まで、または約1500までのMnにより特徴づけられる。

【0016】このポリアルケンには、2個から約16個までの、または約6個までの、または約4個までの炭素原子を有する重合可能なオレフィン性モノマーの単独重合体およびインターポリマーが挙げられる。これらのオレフィンは、モノオレフィン（例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンおよび1-オクテン）；またはポリオレフィンモノマー、例えば、ジオレフィンモノマー（例えば、1,3-ブタジエンおよびイソブレン）であり得る。1実施態様では、このインターポリマーは単独重合体であり、好ましくは、ポリイソブチレンである。置換基がこのようなポリアルケンから誘導された置換コハク酸アシル化剤の調製および使用は、米国特許第4,234,435号に記載されている。

【0017】他の実施態様では、このコハク酸アシル化剤は、上記ポリアルケンと過剰の無水マレイン酸とを反応させることにより調製され、置換コハク酸アシル化剤（ここで、各当量の置換基に対するコハク酸基の数は、少なくとも1.3、または約1.5まで、または約1.7まで、または約1.8までである）が得られる。この最大数は、一般に、4.6を超えず、または約2.5まで、または約2.1まで、または約2.0までである。このポリアルケンは、上記のものいずれかであり得る。置換基がこのようなポリオレフィンから誘導された置換コハク酸アシル化剤の調製および使用は、米国特許第4,234,435号に記載されている。

【0018】このコハク酸アシル化剤は、上記ヒドロカルビル置換基と不飽和カルボン酸アシル化剤（例えば、イタコン酸アシル化剤、シトラコン酸アシル化剤またはマレイン酸アシル化剤）とを、約160℃からまたは約185℃から、約240℃まで、または約210℃までの温度にて反

6

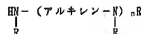
応させることにより、調製される。マレイン酸アシル化剤は、好ましい不飽和アシル化剤である。このアシル化剤の調製方法は、当業者に周知であり、例えば、米国特許第3,412,111号に記載されている。

【0019】このコハク酸アシル化剤と反応するアミンは、ポリアミンであり得る。このポリアミンは、脂肪族、環状脂肪族、複素環または芳香族であり得る。これらのポリアミンの例には、アルキレンポリアミン、ヒドロキシ含有ポリアミン、アリールポリアミンおよび複素環ポリアミンが含まれる。

【0020】アルキレンポリアミンは、次式により表される：

【0021】

【化1】



【0022】ここで、nは、平均して、1から、または約2から、約10まで、または約7まで、または約5までの平均値を有し、そしてこの「アルキレン」基は、1個から、または約2個から、約10個まで、または約6個まで、または約4個までの炭素原子を有する。各Rは、独立して、水素、または約30個までの炭素原子を有する脂肪族基またはヒドロキシ置換脂肪族基である。このようなアルキレンポリアミンには、メチレンポリアミン、エチレンポリアミン、ブチレンポリアミン、プロピレンポリアミン、ペンチレンポリアミンなどが挙げられる。エチレンポリアミンはまた、ポリエチレンジアミンと呼ばれる、好ましい。このようなポリアミンは、最も好都合には、二酸化エチレンとアンモニアとの反応により、またはエチレンジアミンと開環試薬（例えば、水、アンモニアなど）との反応により、調製される。

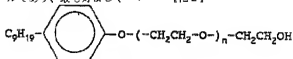
【0023】ヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤とアミンとの反応生成物、およびそれらの調製方法は、例えば、米国特許第4,234,435号；第4,952,328号；第4,938,881号；第4,957,649号；および第4,904,401号に記載されている。

【0024】好ましい成分(B)は、ポリイソブチレン置換無水コハク酸と、少なくとも1種のポリエチレンジアミンとの反応生成物である。

【0025】この組成物中の成分(B)の量は、約0.5重量%〜約5重量%、好ましくは、約1重量%〜約4重量%である。

【0026】成分(C)は、錯防止剤として効果的な物質の混合物である。この混合物の第一成分(C-1)は、非イオン界面活性剤である。非イオン界面活性剤の例には、アルコキシル化アルコールおよびフェノール（例えば、プロパキシル化フェノール）、トル油のポリエーテルエステル、および長鎖アミド（例えば、オレイルアミド）が含まれる。好ましい非イオン界面活性剤は、ポリ

リエーテルにより置換された、すなわち、炭素原子および酸素原子の鎖により置換されたアルカノールである。さらに好ましくは、それは、アルキルフェノキシポリ(エチレンオキシ) エタノールであり、最も好ましく *

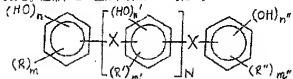


【0028】ここで、nは約2〜4である。他の適当な物質は、オクチルフェノキシテトラエトキシエタノールである。

【0029】成分(C-1)に好ましい物質は、アルキル化フェノールのエトキシ化により調製され得、イゲパール(Igepal)TM CO-430の名称でGAF社から市販されており、また、スルボニック(Surfonic)TM N-40の名称で入手できる。

【0030】防錆混合物の第二部分である成分(C-2)は、ヒドロカルビル置換カルボン酸(または、好ましくは、ジカルボン酸)またはそれらの誘導体である。適当な誘導体には、半エステル、無水物、アミド、イミド、イミダゾリン、オキサゾリンおよび塩が挙げられ、好ましくは、この物質は、酸または部分エステルとして存在する。好ましい酸には、ヒドロカルビル置換二酸(例えば、コハク酸およびそれらの同族体)が挙げられ、好ましくは、アルキル置換コハク酸またはそれらの部分エステルなどが用いられる。このような物質は、生成物が、好ましくは、酸形状(または、任意には、半酸半エステル形状)に転化されること以外は、成分(B)のヒドロカルビル置換無水コハク酸の調製に関し上で概説した経路により、調製され得る。このアルキル置換基は、好ましくは、プロピレンのオリゴマーであり、最も好ましくは、平均して、約4個のプロピレン単位を含有するオリゴマー(または、オリゴマー混合物)である。非常に好ましい置換基は、プロピレンテトラマーである。このような物質は、フィリップス ペトロレウム アンド コスタル ステーツ ケミカルズ(Phillips Petroleum and Costal States Chemicals)から入手できる。

【0031】この組成物中の成分(C)の全量は、防錆効果を与えるのに適当な量である。通常、この量は、約※



【0034】ここで、n、n'およびn''は、それぞれ独立して、1〜3の整数であるが、好ましくは、1である；R、R'およびR''は、それぞれ独立して、脂肪族炭化水素基(例えば、それぞれ、少なくとも4個の炭素原子、通常、それぞれ、8個〜40個の炭素原子を有するアルキル

※は、そのアルキル基はノニルである。好ましい物質は、以下の構造により表され得る：

【0027】

【化2】

※0.04重量%〜約2重量%、さらに好ましくは、約0.2重量%〜約1重量%である。成分(C-1)および(C-2)の相対量は、好ましくは、約90:10〜約10:90の重量比である。この組成物中の成分(C-1)の量は、好ましくは、約0.1重量%〜約0.25重量%である。この組成物中の成分(C-2)の量は、好ましくは、約0.1重量%〜約0.3重量%である。

【0032】成分(D)は、少なくとも1種のヒドロカルビル置換フェノールであり、これは、酸化防止剤として役立つと考えられ、ある場合には、さらに分散剤として役立つと考えられている。成分(D)は、好ましくは、少なくとも2種の置換フェノールから構成される。(D-1)は、ヒドロカルビル置換フェノールとアルデヒド(例えば、アセトアルデヒド、または好ましくは、ホルムアルデヒド)との反応生成物である。この反応生成物は、多くの場合、一般に、フェノール性OH基のオルト位置のアルキレン(好ましくは、メチレン)基により架橋された2個のフェノールを含有する化学種の混合物である。しかしながら、反応条件に依存して、ホルムアルデヒドから誘導したメチレン基を架橋することにより、3個またはそれ以上個の芳香環が結合していてもよい。このフェノール性成分は、塩基性金属化合物で処理することにより、少なくとも一部中和されているのが好ましい。好ましくは、架橋したフェノール性物質と酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムとの反応により、カルシウム塩が形成される。このような物質は、米国特許第3,793,201号にさらに詳細に記述されている。要約すると、これらの反応生成物には、以下の一般式により表されるクラス

【0033】

【化3】

基またはアルケニル基)；m、m'およびm''は、それぞれ独立して、0〜3の整数であるが、好ましくは、1または2；Nは、0〜10の整数であるが、通常、0〜5；そしてXは、二価の架橋基である。この二価の架橋基は、通常、約7個までの炭素原子を有する低級アルキレン基

であり、特に、メチレンである。

【0035】 架橋フェノールの好ましい金属塩には、脂肪族炭化水素置換フェノールと、約7個までの炭素原子を含有する低級脂肪族アルデヒドとの縮合生成物の中性および塩基性金属塩のクラスから選択されるものがある。このような縮合生成物を調製する際に用いられるフェノールの脂肪族炭化水素置換基は、フェノール1分子あたり、全体で少なくとも4個の脂肪族炭素原子を考え、好ましくは、1分子あたり、全体で少なくとも6個の脂肪族炭素原子を与える。各脂肪族炭化水素置換基は、約4個〜約40個またはそれ以上の脂肪族炭素原子を含有し得るが、一般には、約6個〜約30個の脂肪族炭素原子を含有する。これらのフェノールアルデヒド縮合生成物の形成に用いられる脂肪族アルデヒドは、好ましくは、ホルムアルデヒドまたはその同物等物（例えば、ホルマリンまたはパラホルムアルデヒド）である。他の適当なアルデヒドには、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、ブチルアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどが挙げられる。フェノールアルデヒド縮合生成物の金属塩の調製の例は、例えば、米国特許第2,647,873号に見いだされる。

【0036】 成分(D-1)の好ましいヒドロカルビル置換基は、アルキル置換基であり、これは、好ましくはプロピレンのオリゴマーであり、最も好ましくは、平均して、約4個のプロピレン単位を含有するオリゴマー（またはオリゴマー混合物）である。本発明の組成物を正しく機能させるために、成分(D-1)の物質は、活性イオン含有試薬または塩素含有試薬を使用することなく調製することが重要である。これは、1つには、イオウまたは塩素不純物が、潤滑剤の腐食特性に有害な影響を及ぼすためである。さらに、このような物質は、アルキレン基よりむしろイオウ原子で架橋されているなら、たとえ残留している元素イオウによる汚染がなくても、燃率的には作用しない。それゆえ、多くの一般的な架橋フェノールの状況とは対照的に、成分(D-1)の物質は、イオウ原子で架橋されていない。むしろ、これらの物質は、アルキレン基、または好ましくは、メチレン基で架橋されており、フェノールとアルデヒド（好ましくは、ホルムアルデヒド）との反応の結果生じる。

【0037】 (D)の混合物の第二の任意の成分は、成分(D-2)、すなわちオルト位置または2,6-位置がブチル基で置換されたパラ位置または4-位置がヒドロカルビル基（好ましくは、アルキル基）で置換されたフェノールである。このような物質は市販されており、望ましくは、KOHおよびアルカールの存在下で、高温で、ジブチルフェノールと適当なアルカールとの反応により、調製される。このような合成は、米国特許第5,024,775号に記載されている。成分(D-1)と同様に、成分(D-2)は、金属イオンで少なくとも一部中和されるが、成分(D-1)と同様に、この置換フェノールは、SまたはClを

有する試薬を使用することなく、調製することが重要である。

【0038】 成分(D-2)のアルキル置換基は、好ましくは、プロピレンのオリゴマーであり、最も好ましくは、平均して、約4個のプロピレン単位を含有するオリゴマー（またはオリゴマー混合物）である。このアルキル置換基は、通常のアルキル化方法により、フェノールと結合し得る。この物質は、イソブチレンを用い通常の方法によって、2,6-位置にて、さらにアルキル化される。

成分(D-2)の物質は、周知であり、市販されている。【0039】 この組成物中の成分(D)の全量は、約0.1重量%〜約10重量%、好ましくは1重量%〜4重量%である。成分(D-2)は任意の成分であるものの、(D-1)および(D-2)は、約95:5〜約5:95の相対的な重量比で存在するのが好ましい。この組成物中の成分(D-1)の量は、好ましくは、約0.2重量%〜約1重量%である。成分(D-2)の量は、好ましくは、約1重量%〜約2重量%である。成分(D-2)が存在するのが好ましいものの、特に、同等の性能特性を得るために、成分(D-1)および(D-2)（以下で記述）の量に相応して増やすなら、成分(D-2)を減らすか完全に省いてもよい。

【0040】 前記成分は、本発明で必要な成分と考えられるものの、この組成物はまた、酸官能性またはフェノール官能性を有する物質であって少なくとも化学量論的に当量の塩基性金属種、好ましくは、化学量論的に過剰量の塩基性金属種と反応した少なくとも1種の物質を含有すべきである。この物質は、成分(E)に関して以下で記述のように、別の成分であってもよく、または1種またはそれ以上のフェノール成分(D-1)または(D-2)の中和またはオーバーベース化生成物であってもよい。オーバーベース化はまた、スーパーベース化またはハイパーベース化と呼ばれ、油溶性または油分散性の形態で、多量の塩基性物質を供給する手段である。オーバーベース化生成物は、潤滑剤技術において、清浄剤添加剤を提供するために、長く使用されている。

【0041】 オーバーベース化物質は、金属およびその金属と反応する特定の酸性有機化合物の化学量論に従って、過剰の金属含有量が存在することにより特徴づけられる単一相の均一な系である。過剰の金属量は、通常、金属比で表される。「金属比」との用語は、酸性有機化合物の当量に対する金属の全当量の比である。中性の金属塩は、金属比1を有する。正塩中に存在する金属の4.5倍の金属を有する塩は、3.5当量過剰の金属、すなわち、4.5の金属比を有する。本発明の塩基性塩は、約1.5の金属比から、好ましくは、約3の金属比から、さらに好ましくは、約7の金属比から、約40までの金属比、好ましくは、約25までの金属比、さらに好ましくは、約20までの金属比を有する。

【0042】 オーバーベース化物質(A)は、酸性物質（典型的には、無機酸または低級カルボン酸、好ましく

は、二酸化炭素)と、酸性有機化合物、該酸性有機物質に不活性な少なくとも1種の有機溶媒(鉱油、ナフサ、トルエン、キシレンなど)を含む反応媒体、化学量論的に過剰な金属塩基、および促進剤を含有する混合物とを反応させることにより、調製される。

【0043】本発明のオーバーベース化組成物を製造する際に有用な酸性有機化合物は、カルボン酸、スルホン酸、リン含有酸、フェノールまたはそれらの2種またはそれ以上の混合物が包含される。(酸(例えば、カルボン酸またはスルホン酸)に関する言及は、他に特に述べられていなければ、それらの酸生成誘導体(例えば、無水物、低級アルキルエステル、アシルハライド、ラク톤およびそれらの混合物)を含むことを意図している)。

【0044】本発明のオーバーベース化製造をする際に有用なカルボン酸は、脂肪族または芳香族のモノカルボン酸またはポリカルボン酸または酸生成化合物であり得る。これらのカルボン酸には、低分子量カルボン酸(例えば、約22個までの炭素原子を有するカルボン酸(例えば、約4個~約22個の炭素原子を有するカルボン酸)またはテトラプロペニル置換無水コハク酸)、およびより高分子量カルボン酸が包含される。

【0045】本発明のカルボン酸は、好ましくは、油溶性である。通常、望ましい油溶性を得るために、カルボン酸中の炭素原子数は、少なくとも約8、好ましくは、少なくとも約18、さらに好ましくは、少なくとも約30、さらに好ましくは、少なくとも約50であるべきである。一般に、これらのカルボン酸は、1分子あたり、約400個より多い炭素原子を含有しない。

【0046】本発明で使用が考慮される低分子量モノカルボン酸には、飽和酸および不飽和酸が包含される。このような有用な酸の例には、ドデカン酸、デカン酸、トール油酸、10-メチルテトラデカン酸、3-エチルヘキサデカン酸、および9-メチルオクタデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸、オレイン酸、リノール酸、ペニン酸、ヘキサトリエン酸、テトラプロピニル置換グルタル酸、ポリブテン(Mn=200~1500)から誘導されるポリブテン置換コハク酸、ポリブテン(Mn=200~1000)から誘導されるポリブテン置換コハク酸、オクタデシル置換アジピン酸、クロロステアリン酸、9-メチルステアリン酸、ジクロロステアリン酸、ステアリン安息香酸、エイコサニル置換ナフトエ酸、ジラウリルデカヒドロナフタレンカルボン酸、これらの酸のいずれかの混合物、それらのアルカリ金属塩およびアルカリ土壌金属塩、および/またはそれらの無水物などが包含される。脂肪族カルボン酸の好ましい群には、約12個~約30個の炭素原子を含有する飽和および不飽和の高級脂肪酸が挙げられる。他の酸には芳香族カルボン酸が挙げられ、これには、置換されたおよび非置換の安息香酸、フタル酸およびサリチル酸またはそれら

の無水物、最も特定すると、約6個~約80個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基で置換されたものが挙げられる。適当な置換基の例には、ブチル、イソブチル、ペンチル、オクチル、ノニル、ドデシル、および上記ポリアルケンから誘導した置換基(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、エチレンプロピレン共重合体、置換したエチレンプロピレン共重合体など)が包含される。

【0047】スルホン酸もまた、本発明のオーバーベース化塩を製造する際に有用であり、これには、スルホン酸およびチオスルホン酸が挙げられる。これらのスルホン酸には、1核性および多核性の芳香族化合物または環状脂肪族化合物が包含される。油溶性スルホン酸塩は、大抵の場合、次式の1つにより表され得る： $R_1-T-(SO_3)_n$ 、および $R_2-(SO_3)_n$ ；ここで、Tは、環状核(例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ジフェニレンオキシド、ジフェニレンスルフィド、石油ナフテンなど)である； R_1 は、脂肪族基(例えば、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルコキシアルキルなど)； R_2 は、全体で、少なくとも約15個の炭素原子を含有し；そして R_2 は、少なくとも約15個の炭素原子を含有する脂肪族ヒドロカルビル基である。 R_1 の例には、アルキル、アルケニル、アルコキシアルキル、カルボキシアルキルなどがある。 R_2 の具体的な例には、ベトリクタム、飽和および不飽和パラフィニックスおよび上記ポリアルケンから誘導した基がある。上の式の n は、 R_1 、 R_2 および R_2 はまた、上で枚挙したものに加えて、他の無機置換基または有機置換基(例えば、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、ニトロ、アミノ、ニトロソ、スルフィド、ジスルフィドなど)を含有し得る。上の式では、 n および b は少なくとも1である。

【0048】これらのスルホン酸の例証的な例には、モノエイコサニル置換ナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジドデシルベンゼンスルホン酸、ジニルベンゼンスルホン酸、セチルクロロベンゼンスルホン酸、ジラウリルβ-ナフタレンスルホン酸、および5000~50000の範囲の数平均分子量(Mn)を有するポリブテンをクロロスルホン酸で処理することにより誘導したスルホン酸、ニトロナフタレンスルホン酸、パラフィンワックススルホン酸、セチルシクロペンタンスルホン酸、ラウリルシクロヘキサンスルホン酸、ポリエチレン(Mn=300~1000)から誘導したポリエチレン置換スルホン酸などが包含される。通常、この脂肪族基は、脂肪族炭素の全数が少なくとも約8であるようなアルキル基および/またはアルケニル基である。

【0049】他の群のスルホン酸には、モノ、ジおよびトリアルキル化されたベンゼンおよびナフタレン(それらの水素置換された形態を含む)スルホン酸がある。このような酸には、ジイソドデシルベンゼンスルホン酸、ポリブテン置換スルホン酸、Mn=300~1000を

13

有するポリプロペンから誘導したポリプロピレニル置換スルホン酸、セチルクロロベンゼンスルホン酸、ジセチルナフタレンスルホン酸、ジラウリルジフェニルエーテルスルホン酸、ジイソニルベンゼンスルホン酸、ジイソオクタデシルベンゼンスルホン酸、ステアリルナフタレンスルホン酸などが挙げられる。

【0050】油性スルホン酸の具体的な例には、マホガニースルホン酸；ブライストックスルホン酸；100°Fで約100秒から210°Fで約200秒までのセーボルト(Saybolt)粘度を有する潤滑油成分から誘導したスルホン酸；ペトロラタムスルホン酸；例えば、ベンゼン、ナフタレン、フェノール、ジフェニルエーテル、ナフタレンジスルフィドなどのモノおよびポリワックス置換されたスルホン酸およびポリスルホン酸；他の置換されたスルホン酸、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸（ここで、このアルキル基は、少なくとも8個の炭素を有する）、セチルフェノールモノスルフィドスルホン酸、ジラウリルβ-ナフチルスルホン酸、およびアルキールスルホン酸、例えば、ドデシルベンゼン「ボトムス」スルホン酸（家庭用の洗剤に用いられるドデシルベンゼンスルホン酸の除去後の残りの物質）がある。例えば、SO₂との反応により、洗剤製造の副生成物からスルホン酸塩を製造することは、当業者に周知である。

【0051】リン含有酸または、本発明の塩基性金属塩を製造する際に有用であり、これには、ある種のリン含有酸、例えば、リン酸またはそのエステル；およびチオリン酸またはそのエステルが含まれ、これには、モノおよびジチオリン含有酸またはそのエステルが含まれる。好ましくは、このリン含有酸またはそのエステルは、1個〜約50個の炭素原子を含有する少なくとも1個のヒドロカルビル基、好ましくは、2個のヒドロカルビル基を含有する。本発明で有用なリン含有酸は、レシュアール(Le Sueur)により発行された米国特許第3,232,883号に記述されている。本発明の塩基性金属塩を製造するに有用なフェノールは、成分(1-1)および(2-2)に関して記述のものであるが、さらに一般的には、式(R)-Ar-(OH)_nで表される。ここで、Rは上で定義のヒドロカルビル基である；Arは芳香族基である；aおよびbは、独立して、少なくとも1の数の値であり、aとbの合計は、2から、芳香族Ar上の置換可能な水素原子数までである。Rおよびaは、好ましくは、各フェノール化合物に対し、R基によって、平均して少なくとも約8個の脂肪族炭素原子が得られるような値である。「Ar」で表される芳香族基は、1核性（例えば、フェニル、ピリジルまたはチニル）または多核性であり得る。

【0052】塩基性金属塩を製造する際に有用な金属化合物は、一般に、ある種の第I族または第II族金属化合物（元素の周期表のCAS型）である。この金属化合物の第I族金属には、アルカリ金属（ナトリウム、カリウム、リチウムなど）だけでなく、銅のような第IB族金属

14

が包含される。第I族金属は、好ましくは、ナトリウム、カリウム、リチウムおよび銅であり、さらに好ましくは、ナトリウムまたはカリウムであり、さらに好ましくは、ナトリウムである。この金属塩基の第II族金属には、アルカリ土類金属（マグネシウム、カルシウム、バリウムなど）だけでなく、亜鉛またはカドミウムのような第IIB族金属が包含される。好ましくは、この第II族金属は、マグネシウム、カルシウムまたは亜鉛であり、さらに好ましくは、マグネシウムまたはカルシウムであり、さらに好ましくは、マグネシウムである。一般に、この金属化合物は、金属塩として提供される。この塩のアニオン部分は、水酸化物、酸化物、炭酸塩、ホウ酸塩、硝酸塩などであり得る。この塩基性金属塩を形成するためには、酸性物質が用いられる。この酸性物質は、液体（例えば、酢酸、酢酸、硝酸、硫酸など）であり得る。酢酸は、特に有用である。無機の酸性物質（例えば、HCl、SO₃、SO₂、CO₂、H₂Sなど、好ましくはCO₂）もまた用いられる。酸性物質の好ましい組合せには、二酸化炭素と酢酸がある。

【0053】促進剤は、金属の塩基性金属組成物への取り込みを促進するために使用される化学物質である。促進剤として有用な化学物質には、水、水酸化アンモニウム、約8個までの炭素原子を有する有機酸、硝酸、硫酸、塩酸、金属錯化剤（例えば、アルキルアリチルドキシム）、およびアルカリ金属水酸化物（例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム）、および約30個までの炭素原子を有する1価アルコールおよび多価アルコールがある。これらのアルコールの例には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ドデカノール、ヘキシルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコールのモノメチルエーテル、ヘキサメチレングリコール、グリセロール、ペンタエリスリトリール、ベンジアルアルコール、フェニルメチルアルコール、アミノエタノール、シナミルアルコール、アリルアルコールなどが挙げられる。約10個までの炭素原子を有する1価アルコール、およびメタノールおよび高級な1価アルコールとの混合物は、特に有用である。

【0054】上記スルホン酸、カルボン酸およびそれらの2種またはそれ以上の混合物の塩基性塩の製造方法を特に記述している特許には、米国特許第2,501,731号；第2,616,995号；第2,616,911号；第2,616,925号；第2,777,874号；第3,256,186号；第3,364,585号；第3,365,396号；第3,320,162号；第3,318,809号；第3,488,254号；および第3,629,109号が包含される。

【0055】この組成物中に存在するオーバーベース酸性物質またはフェノール性物質の量は、この組成物の全硫酸灰分含量が、約0.25重量%から1重量%より少ない量、好ましくは、約0.1重量%より少ない量、最も好ましくは、約0.5重量%以下であるような量である。硫酸灰分は、明確に定義された用語であり、当業者に

15

公知で、ASTM D-874-82に詳細に記述されている。硫酸塩灰分は、潤滑組成物中に存在する全ての金属の合計に相当する基準である。本発明の硫酸塩灰分の限界量は、全金属の限界量に直接対応し、その限界は、本明細書に含めた実施例を参照して、当業者により容易に算出され得る。

【0056】市販の潤滑油は、通例、1種より多い金属源を含有する。例えば、これらの潤滑油は、分散剤または酸化防止剤として機能し得る有機酸またはフェノールの中性金属塩およびオーバーベース化金属塩を含有し得る。これらの潤滑油はまた、以下で記述のアルキルホスホジチオ酸の塩、特に亜鉛塩を含有し得る。硫酸塩灰分は1%より少なく、好ましくは、1%よりかなり少ないという本発明の要件は、全ての金属の硫酸塩灰分に対する番号がこのレベルに維持されているという意味である。例えば、通常の潤滑組成物は、1%の硫酸塩灰分を含有し得、これは、アルキルホスホジチオ酸亜鉛に由来の0.2%の亜鉛灰分、およびオーバーベース化塩に由来の0.8%のカリウム灰分またはマグネシウム灰分を表わしている。この灰分のレベルは、亜鉛レベルおよびカリウムまたはマグネシウムレベルの両方を半分にすることにより、好ましいレベルである約0.5%まで低減することができる。しかしながら、この物質の添加剤としての機能上の利点を保持するために、アルキルホスホジチオ酸亜鉛の量を変化させないことが望ましい。この場合、カリウムまたはマグネシウムオーバーベース化塩の量は、0.8%灰分に相当する最初のレベルから、0.3%灰分に相当する著しく低いレベルまで低減する必要がある。このように著しく減少しても、機械およびエンジンの保護が可能かどうかは予測できないが、このことは、本発明の組成物を使用する際に分かることである。

【0057】本発明の組成物の必要な金属含量は、少なくとも一部は、上で詳細に記述の有機酸の追加オーバーベース化塩から得られることが好ましい。これらの特定の物質は、これ以下では、成分(D)と呼ばれる。

【0058】成分(D)は、有機酸の少なくとも1種のオーバーベース化アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩である。成分(D)は、ここで(E-1)および(E-2)と呼ぶ少なくとも2種の物質の混合物であるのが好ましい。成分(E-1)は、好ましくは、有機スルホン酸の中性的カリウム塩または僅かにオーバーベース化されたカリウム塩である。中性塩とは、有機スルホン酸が当量の塩基（この場合、カリウム塩基）と反応した塩である。好適な実施態様として中和の程度は、100%~150%である。オーバーベース化物質は、上記に詳細に記述されている。

【0059】成分(E-1)のオーバーベース化物質は、酸性物質（典型的には、無機酸または低級カルボン酸、好ましくは、二酸化炭素）と、好ましくは有機スルホン酸

16

を含有する混合物、該酸性有機物質の少なくとも1種の不活性有機溶媒（鉱油、ナフサ、トルエン、キシレンなど）を含有する反応媒体、化学量論の過剰な金属塩基（好ましくは、カリウム金属塩基）および上記の促進剤とを反応させることにより、調製される。本発明では、成分(E-1)を構成するスルホン酸は、石油スルホン酸であるのが好ましく、この石油スルホン酸は、例えば、ウィチコ(Witco)から入手できるスルホン化アルキレートの市販混合物である。この石油スルホン酸は例えば、炭酸アニオンで約110~約130パーセント、オーバーベース化されている。

【0060】成分(D)中にはまた、第二の物質が存在することも好ましい。成分(E-2)は、好ましくは、有機スルホン酸のオーバーベース化マグネシウム塩である。オーバーベース化塩は、上記に詳細に記述されている。しかしながら、ここで中和のための塩は、好ましくは、カリウムよりむしろマグネシウムであり、オーバーベース化の程度はかなり高い。それゆえ、成分(E-2)に対する中和の程度は、約1000パーセント~約2000パーセントであり、金属比は約10~約20である。好ましくは、中和の程度は、約1300パーセント~約1700パーセントであり、この酸は、前記と同様、石油スルホン酸である。好適な実施態様として、この石油スルホン酸は例えば、炭酸アニオンで約1300~約1700パーセント、オーバーベース化されている。

【0061】この組成物中の成分(E)の全量は、組成物の他の金属含有成分と組み合わせ、必要レベルの硫酸塩灰分を与える量である。約に、このような塩の量は、好ましくは、もちろん、中和の程度および金属含量に依存して、約0.05重量%~約4重量%とすべきである。成分(E-1)の量は、好ましくは、約0.2重量%~約0.8重量%であり、さらに好ましくは、約0.3重量%~約0.7重量%である。成分(E-2)の量は、好ましくは、約0.07重量%~約0.6重量%であり、さらに好ましくは、約0.1重量%~約0.4重量%である。

【0062】市販の有用な潤滑剤は、通常、ジアルキルホスホジチオ酸の亜鉛塩を含有し、これは、主として、耐摩耗剤として役立つと考えられている。従って、本発明は、好ましくは、成分(F)と呼ばれるこのような塩を含有する。この亜鉛塩はまた、上記のように、組成物の全灰分パーセントに寄与する。成分(F)のアルキル基は、イソオクチルまたはイソプロピルまたはそれらの混合物であり得る。

【0063】そこから本発明で有用な金属塩が調製されるホスホジチオ酸は、五硫化リン1モルあたり、約4モルのアルコール混合物の反応により得られ得る。この反応は、約50℃~約200℃の温度範囲内で行われ得る。この反応は、一般に、約1~10時間で完結し、反応中に酸化水素が遊離する。

【0064】本発明で有用なジチオリン酸の調製に使用

されるアルコール混合物には、イソプロピルアルコール、第二級ブチルアルコール、および約3個〜13個の炭素原子を含有する少なくとも1種の第一級脂肪族アルコールの混合物が挙げられる。特に、このアルコール混合物は、少なくとも10モルパーセントのイソプロピルアルコールおよび/または第二級ブチルアルコールを含有し得、一般に、約20モルパーセント〜約90モルパーセントのイソプロピルアルコールを含有する。好ましい1実施態様では、このアルコール混合物は、約40〜約60モルパーセントのイソプロピルアルコールを含有し、残りは、1種またはそれ以上の第一級脂肪族アルコールである。

【0065】このアルコール混合物に含有される第一級アルコールには、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、n-ヘキシルアルコール、2-エチル-1-ヘキシルアルコール、イソオクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ドデシルアルコール、トリデシルアルコールなどが挙げられる。この第一級アルコールはまた、種々の置換基（例えば、ハロゲン）を含有し得る。有用なアルコール混合物の特定の例には、例えば、イソプロピル/n-ブチル、イソプロピル/第二級ブチル、イソプロピル/2-エチル-1-ヘキシル、イソプロピル/イソオクチル、イソブチル/デシル、イソブチル/ドデシル、およびイソプロピル/トリデシルを包含する。好ましい1実施態様では、この第一級アルコールは、6個〜約13個の炭素原子を含有し、シ原子1個あたりの炭素原子の全数は、少なくとも9である。

【0066】最も好ましくは、このアルキルホスホリチオ酸のアルキル基は、イソオクチルまたはイソブチル基またはそれらの混合物である。

【0067】このジチオリン酸の金属塩の調製は、金属または金属酸化物との反応により、行われ得る。この反応を起こすためには、これらの2種の反応物を単に混合し加熱することと充分であり、本発明の目的上、得られる生成物は、十分に純粋である。典型的には、この塩は、希釈剤（例えば、アルコール、水または希釈油）の存在下にて、形成される。1当量の金属酸化物または水酸化物と、1当量の酸とを反応させることにより、中性塩が調製される。1当量のホスホリチオ酸に、過剰の（1当量より多い）金属酸化物または水酸化物を加えることにより、塩基性金属塩が調製される。

【0068】この組成物中の成分(F)の量は、約0.7重量%〜約1.3重量%、好ましくは、約0.8重量%〜約1.2重量%である。

【0069】潤滑組成物はまた、通常、種々の他の従来の添加剤を含有し、本発明の組成物自体もまた、好ましくは、以下の任意の成分を含有する。

【0070】成分(G)は、ヒドロカルビル置換ジフェニルアミンであり、これは、酸化防止剤として機能すると考えられている。好ましくは、これは、パラ位がアルキ

ル基でモノ置換またはジ置換されているジフェニルアミンである。このアルキル基は、好ましくは、平均して、約8個〜約12個（および、最も好ましくは、平均して、約9個）の炭素原子を有する。成分(G)の物質は、周知の製法によるジフェニルアミンのアルキル化により調製され、ユニロイアル ケミカル(Uniroyal Chemical)から、ナウガード(Naugard)TM 4386、またはOIL-38TMの名称で市販されている。

【0071】この組成物中の成分(G)の量は、約0.7重量%まで、好ましくは、少なくとも約0.08重量%、さらに好ましくは、約0.17重量%〜約0.34重量%である。通常、成分(G)は、この組成物中に存在するが、酸化防止性を有する他の成分（例えば、成分(D)または(E)）の量を増やせば、成分(G)の量は減らしてもよく、またはこの成分を省いてもよい。

【0072】成分(H)は、消泡剤、好ましくは、シリコーン消泡剤である。消泡剤の例には、ポリシロキサン、好ましくは、ジメチルポリシロキサンが含まれる。これらの物質は、ダウ コーニング(Dow Corning)から市販されており、そしてダウ コーニングTM フルーイズ(F luids)として知られている。

【0073】この組成物中の成分(H)の量は、この組成物が潤滑剤として用いられるとき、泡を低減するのに必要な量である。この量は、通常、約0.001重量%〜約0.1重量%、好ましくは、約0.005重量%〜約0.02重量%である。

【0074】好ましい組成では、最終的に処方した組成物中での上記の全ての成分(B)〜(H)の全量は、約6重量%〜約10重量%、さらに好ましくは、約7.5重量%〜約8重量%である。成分(B)から(H)は、時には、潤滑油または他の不活性物質中にて、溶液または分散体として供給され、活性成分の量を計算するとき、このような物質の存在が考慮されるべきことを記しておく。

【0075】さらに、この潤滑組成物には、他の通例の成分が通例の量で添加され得るが、但し、この組成物の全酸塩炭分は、約1パーセントより少ない状態で存在される。このような他の成分の例には、酸化防止剤、摩損調整剤、腐食防止剤（例えば、トリメチルアゾール）、流動点降下剤、および粘度指数改良剤が、包含される。

【0076】本発明は、以上に詳細に記述した完全に処方された潤滑組成物を含むだけでなく、濃縮物も包含する。濃縮物中では、潤滑油の量は著しく減らされるか、または他の不活性媒体（すなわち、残りの成分の適当な希釈剤または溶媒）で置き換えられ得る。濃縮物が、使用のために潤滑粘性のあるオイルで希釈されるとき、各成分の濃度が許容される範囲内に入るように、残りの成分の量は、それに伴って高くなる。同様に、このような濃縮物中にて、硫酸塩炭分として表される金属の量は、それに伴って多くなり、1%より多くなることが最

も可能性があるが、それでも、他の濃縮物中よりは少なく、濃縮物が適切に希釈されるとき、硫酸塩灰分が1%より少なくなるような量である。好適な実施態様としては、上記硫酸塩灰分は0.7%以下であり、好ましくは、0.5%をこえない量である。

【0077】濃縮物中の成分の相対量は、一般に、完全に処方された潤滑油中の相対量とほぼ同じである。このような状況では、相対量をパーセントよりもむしろ重量部で表す方が便利である。このような部の総和は100に等しくなる必要がないからである。それゆえ、濃縮物に関しては、カルボン酸分散剤(B)の量は、通常、約0.5部～約5部であり、錆防止成分(C)の量は、通常、約0.04部～約2部であり、そしてヒドロカルビル置換フェノール(D)の量は、通常、約0.5部～約10部であるが、約0.1部～約10部の範囲も用い得る。好ましい量は、上記の論述を参照して、容易に決定できる。

【0078】ここで述べた各成分は、それぞれが定義の

範囲内に入る関連化合物の混合物であり得るか、または全体の平均した組成が定義の範囲内に入るように選択される化合物の混合物であり得る。

【0079】ここで用いられるように、「ヒドロカルビル置換基」または「ヒドロカルビル基」の用語は、分子の残部に直接結合した炭素原子を有する基であって、主として炭化水素的な性質を有する基を意味する。このような基には、炭化水素基、置換炭化水素基、およびヘテロ基（すなわち、主として炭化水素的な性質を有する一方、炭または炭の中に存在する炭素以外の原子を有するが、他は炭素原子で構成されている基）が挙げられる。

【0080】

【実施例】表1に示す成分を共に配合することにより、濃縮物組成物を調製する（量は、重量部である）。

【0081】

【表1】

21		22		
成分	説明	実施例 1	実施例 2	実施例 3
A	— 希釈油	0.75	0.42	0.85
B	— 高分子量（およそ2000）イソブチレン置換 無水コハク酸と、C0:Nの比が約1:1で あるポリエチレンアミンとの反応生成物、 オイル中で45重量%	5.5	5.5	
	— C0:Nの比が約6:5である類似物質、 オイル中で47重量%			5.5
C-1	— ノニルフェノキシポリ（エチレンオキシ） エタノール（分子量は約418~440）	0.15	0.15	0.15
C-2	— プロピレンテトラマー置換コハク酸、 オイル中で81重量%	0.35	0.35	0.35
D-1	— プロピレンテトラマー置換フェノール、 ホルムアルデヒド、および石灰（フェノ ールベースでおよそ1/2当量）から 調製した縮合物生成物 オイル中で55重量%	0.85	0.85	0.85
D-2	— p-プロピレンテトラマーで置換した 2,4-ジ-tert-ブチルフェノール	1.5	1.5	1.5
E-1	— 炭酸カルシウムでオーバーベース化した 石油スルホン酸塩（分子量はおよそ 350~800）、1.2の金属比、オイル中で 50重量%	1.0	1.0	1.0
E-2	— 炭酸マグネシウムでオーバーベース化した 上の石油スルホン酸塩、14.7の金属比、 オイル中で58重量%	0.4	0.4	0.4
F	— 混合したイソオクチル-およびイソプロ ピルホスホロジチオ酸の亜鉛塩、 オイル中で88重量%	1.3	1.1	1.3
G	— C ₉ モノ-およびジ-バラ置換された ジフェニルアミン、オイル中で84重量%	0.3	0.4	0.3
H	— シリコーン消泡剤 （ダウ(Dow)製、ケロセン(kerosene)希釈剤）	0	0	0.008
	その他 トリトリアゾール	—	0.03	—
	全重量部	12.2	11.8	11.8
	カルシウム含量、%	0.37	0.39	0.36
	マグネシウム含量、%	0.31	0.32	0.32
	亜鉛含量、%	1.02	0.88	1.05

【0082】実施例1〜3の濃縮物を、表2に示すよう
に、潤滑粘性のある鉱油（15W-40）に添加する。
この完全に処方されたオイルを、硫酸塩灰分について試

験し、結果を表2に示す。

【0083】

【表2】

23	実施例:	4	5	24	6
実施例に由来の濃縮物:		1	2		3
濃縮物の量(重量%)		12.2	11.8		11.8
硫酸塩灰分、%		0.52	0.49		0.33

【0084】実施例4～6の各潤滑油を、ディーゼル出力およびガソリン出力のエンジン試験にかけると、高温沈殿物形成、高温酸化、低温および高温のスラッジおよびバーニッシュ形成、低温および高温摩耗、エンジンの錆形成、および銅-鉛ベアリング腐食に関して、良好な性能を示す。

【0085】本発明により、1%未満の硫酸塩灰分を与え、カルボン酸分散剤、防錆混合物、イオンまたは塩素*

10 *を使用せずに調製されるヒドロカルビル置換フェノール、および中和された酸またはフェノールを含有する潤滑油組成物が提供される。

【0086】上記に引用した各文献の内容は、本明細書中に参考として援用されている。ここで用いられるように、「本質的になる」との表現では、ここで考慮している組成物の基本的で新規な特性に著しく影響を与えない物質の少量を含有させることが可能である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 1 0 M 129:93

159:16

159:20

133:12)

C 1 0 N

10:02

10:04

40:25